

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000243396 A**

(43) Date of publication of application: **08.09.00**

(51) Int. Cl

**H01M 4/58**  
**H01M 4/02**  
**H01M 4/04**  
**H01M 10/40**  
**H01M 10/44**

(21) Application number: **11044119**

(22) Date of filing: **23.02.99**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor:  
**KANEDA JUNYA**  
**TAKEUCHI SEIJI**  
**WATABE NORIYUKI**  
**YAMAKI TAKAHIRO**  
**MURANAKA TADASHI**  
**AONO YASUHISA**

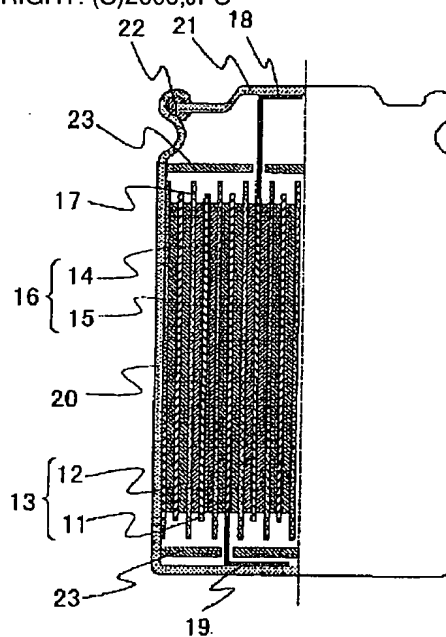
(54) **LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS  
MANUFACTURE AND ITS NEGATIVE  
ELECTRODE MATERIAL AND ELECTRIC  
APPARATUS**

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery which has a high capacity and a long cycle service life, a manufacturing method and an electric apparatus using it.

**SOLUTION:** In a lithium secondary battery which is provided with a positive electrode 13, a negative electrode 16 containing a negative electrode active material which can store/discharge a lithium ion, and a lithium ion conductive nonaqueous electrolyte or a polymer electrolyte, the negative electrode active material has carbon substance particles and a metal which rises an intrusion/ separation characteristic of the lithium ion implanted in the particles and metallic oxide particles. The carbon substance particles and the intrusion/separation characteristic particles are produced by means of a carbonization treatment of mixing with an MA or a carbon precursor.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-243396  
(P2000-243396A)

(43) 公開日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	5 H 0 0 3
	4/02		D 5 H 0 1 4
	4/04		A 5 H 0 2 9
	10/40		Z 5 H 0 3 0
	10/44		P
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 20 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-44119

(22) 出願日 平成11年2月23日 (1999.2.23)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 金田 潤也

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 武内 謙士

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

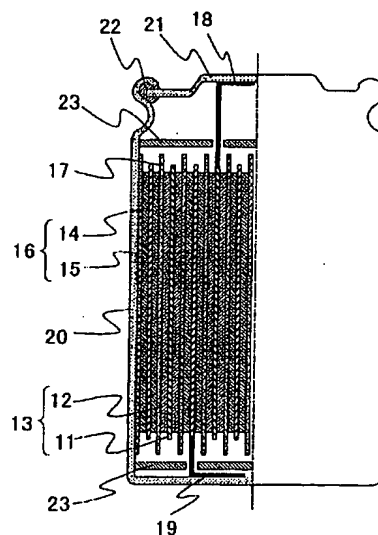
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池とその製造方法及びその負極材並びに電気機器

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、高容量で、かつ長サイクル寿命のリチウム二次電池およびその製造方法とそれを用いた電気機器を提供する。

【解決手段】 正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質を有するリチウム二次電池において、前記負極活物質が炭素物質粒子と該粒子内に埋込まれたリチウムイオンの侵入脱離性を高める金属及び金属酸化物粒子を有することを特徴とする。炭素物質粒子と侵入脱離性粒子とはMA又は炭素前駆体との混合による炭化処理によって製造される。

図 2



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質を有するリチウム二次電池において、前記負極活物質がSi, Sn, Ge, Al, Zn, Bi, Mgから選ばれる少なくとも一元素を含有する酸化物粒子および炭素質物質粒子を有し、前記酸化物粒子が前記炭素質物質粒子内に埋設されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質を有するリチウム二次電池において、前記負極活物質が炭素質物質粒子及び充放電時に前記正極と負極との間での前記リチウムイオンの侵入脱離性を前記炭素質物質に対して高める金属粒子及び金属酸化物粒子の少なくとも一方からなる侵入脱離性粒子を含み、該侵入脱離性粒子が前記炭素質物質粒子内に50重量%以上埋込まれた複合粉末を有し、前記侵入脱離性粒子は平均粒径が5 $\mu$ m以下及び90重量%以上が10 $\mu$ m以下の粒径を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質を有するリチウム二次電池において、前記負極活物質が炭素質物質粒子及び充放電時に前記正極と負極との間での前記リチウムイオンの侵入脱離性を前記炭素質物質に対して高める金属粒子及び金属酸化物粒子の少なくとも一方からなる侵入脱離性粒子を含み、該侵入脱離性粒子が前記炭素質物質粒子内に50重量%以上埋込まれた複合粉末を有し、前記複合粉末は90重量%以上が50 $\mu$ m以下の粒径を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質を有するリチウム二次電池において、前記負極活物質が黒鉛粒子及び充放電時に前記正極と負極との間での前記リチウムイオンの侵入脱離性を前記黒鉛に対して高める金属粒子及び金属酸化物粒子の少なくとも一方からなる侵入脱離性粒子を含み、該侵入脱離性粒子が前記黒鉛粒子内に50重量%以上が埋込まれた複合粉末を有し、前記黒鉛粒子は六方晶結晶が80重量%以上及び菱面体晶結晶が20重量%以下の少なくとも一方であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項5】請求項1～4のいずれかにおいて、前記炭素質物質又は黒鉛がX線回折法による(002)面の間隔が0.3350nm以上0.3650nm以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項6】請求項1～5のいずれかにおいて、前記炭素質物質又は黒鉛がアルゴンレーザーラマンによる15

80 $\text{cm}^{-1}$ に対する1360 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度比が0.15～2.0であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項7】請求項1～6のいずれかにおいて、前記複合粉末の比表面積が1～100 $\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項8】請求項1～7のいずれかにおいて、前記金属粒子又は金属酸化物粒子はSi, Sn, Ge, Al, Zn, Bi, Mg, Pb, Sb, B, In, Ga, Tl, P, As, Pd及びPtの少なくとも1つの金属又は酸化物からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項9】請求項1～8のいずれかにおいて、前記酸化物粒子が、 $\text{AB}_x\text{O}_y$  (A: Si, Sn, Ge, Al, Zn, Bi, Mgから選ばれる1元素、B: Si, Sn, Ge, Al, Zn, Bi, Mg, P, B, Ca, K, Na, Li, Fから選ばれる少なくとも1元素、 $x=0\sim1.5$ ,  $y=1.0\sim5.5$ )の組成を有し、結晶質又は非晶質であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項10】正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質を有するリチウム二次電池の製造法において、前記負極活物質を、炭素質物質粒子及び充放電時に前記正極と負極との間での前記リチウムイオンの侵入脱離を前記炭素質物質に対して高める金属粒子及び金属酸化物粒子の少なくとも一方からなる侵入脱離性粒子をボールミルによる機械的な粉碎と押圧とによって前記侵入脱離性粒子を前記炭素質物質粒子内に50重量%以上埋込む工程を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項11】正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質を有するリチウム二次電池の製造法において、前記負極活物質がSi, Sn, Ge, Al, Zn, Bi, Mgから選ばれる少なくとも一元素を含有する酸化物粒子と、炭素前駆体とを混合して炭化処理し、前記酸化物粒子が前記炭化処理後の炭素質物質に埋設する工程、次いで前記炭素質物質を所望の粒径に粉碎する工程を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項12】正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質を有するリチウム二次電池の製造法において、前記負極活物質が炭素質物質粒子及び充放電時に前記正極と負極との間での前記リチウムイオンの侵入脱離を前記炭素質物質に対して高める金属粒子及び金属酸化物粒子の少なくとも一方からなる侵入脱離性粒子をボールミルによる機械的な粉碎と押圧とによって前記侵入脱離性粒子を前記炭素質物質粒子内に50重量%以上埋込み複合粉末を製造する工程、前記複合粉末と炭素前駆体とを混合して炭化処理した後、所

望の粒径に粉碎する工程を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項13】請求項9～12のいずれかにおいて、前記炭素質物質がX線回折法による(002)面の間隔が0.3350nm～0.3650nm、アルゴンレーザーラマンによる1580cm<sup>-1</sup>に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度比が0.15～2.0の黒鉛質部分を含有し、前記酸化物粒子の平均粒径が10μm以下であり、前記負極活物質の比表面積が1～100m<sup>2</sup>/gであることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項14】炭素質物質粒子及び充放電時に前記正極と負極との間での前記リチウムイオンの侵入脱離性を前記炭素質物質に対して高める金属粒子及び金属酸化物粒子の少なくとも一方からなる侵入脱離性粒子を含み、該侵入脱離性粒子が前記炭素質物質粒子内に50重量%以上埋込まれた複合粉末を有するとともに、前記侵入脱離性粒子は平均粒径が5μm以下及び90重量%以上が10μm以下の粒径を有し、又は前記複合粉末は90重量%以上が50μm以下の粒径を有することを特徴とするリチウム二次電池用負極材。

【請求項15】黒鉛粒子及び充放電時に前記正極と負極との間での前記リチウムイオンの侵入脱離性を前記黒鉛に対して高める金属粒子及び金属酸化物粒子の少なくとも一方からなる侵入脱離性粒子を含み、該侵入脱離性粒子が前記黒鉛粒子内に50重量%以上が埋込まれた複合粉末を有し、前記黒鉛粒子は六方晶結晶が80重量%以上及び菱面体晶結晶が20重量%以下の少なくとも一方であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材。

【請求項16】請求項1～10のいずれかに記載のリチウム二次電池を電源に用いたことを特徴とする電気機器。

【請求項17】請求項16において、前記リチウム二次電池は過充電及び過放電に対する保護手段が設けられていることを特徴とする電気機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な非水系電解液二次電池とその製造方法及びそれを用いた電気機器に係わり、特に、高電圧、高エネルギー密度、高充放電容量、長サイクル寿命の充放電特性を有し、かつ安全性の高いリチウム二次電池とその製造方法及び用途に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の分野では、機器を携帯使用する要望の高まりと共に、機器の小型軽量化が進んでいる。このため、高エネルギー密度を有す電池、特に二次電池の開発が要求されている。この要求を満たす二次電池の候補としてリチウム二次電池がある。リチウム二次電池は、ニッケルカドニウム電池、鉛蓄電池、ニッケル水素電池に比べ、高電圧、高エネルギー密度を有し、し

かも軽量である。しかし、負極活物質としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池では、負極表面にリチウムがデンドライト析出し、正極との内部短絡や電解液に対する不活性化のために、電池の寿命や安全性の点で問題である。また、リチウム金属を使用することの危険性を回避するために、Li-PbやLi-Al等のリチウム合金を負極活物質に用いたリチウム二次電池が開発されている。しかし、このリチウム二次電池においても、デンドライト析出や微粉化の問題があり、十分な電池寿命が得られていない。現在では、負極活物質に黒鉛を用いたリチウム二次電池が開発され、実用化に至っている。これは、リチウムイオンを黒鉛のc面に挿入、脱離させる反応により、リチウムイオンを吸蔵、放出しており、化学的に活性な金属リチウムに比べれば安定であり、また、リチウムのデンドライト析出もない。このため、サイクル寿命も長くなり、安全性も向上した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】黒鉛を負極活物質に用いた場合、放電容量はせいぜい370Ah/kgである。

リチウム二次電池を高容量化するためには、負極活物質の高容量化が不可欠である。高容量負極活物質として、Al, Pb等のLiと金属間化合物を形成可能な元素が挙げられるが、単独あるいは導電性粒子と混合して負極活物質に用いるとサイクル劣化が速く、実質的には負極活物質として適用できない。また、SnやSiの複合酸化物も高容量負極材料として注目されていた。この例として、特開平9-213329号や特開平8-236158号を挙げることができる。しかし、これらの複合酸化物は、初期容量は高いが、不可逆容量が大きく、クーロン効率が低く、サイクル寿命が短く、リチウム二次電池負極材料として用いることはできなかった。一方、アルカリ金属と合金を形成する元素のサイクル寿命を改善する方法として、例えば特開平6-279112号ではアルカリ金属と合金を形成する元素粒子を炭素質で被覆する方法が、特開平10-3920号ではMg, Al, Si等の微粒子を炭素質で覆う方法が提案されている。しかし、これらの炭素被覆材料は充放電の過程で金属元素が酸化し、導電性が低下し、充放電特性が著しく低下する減少が確認されている。

【0004】本発明の目的は、特性劣化を改善し、高容量で、かつ充放電サイクル特性の高いリチウム二次電池およびその製造方法並びにそれを用いた電気機器を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】発明者らは、負極活物質として高容量である物質の劣化機構に着目し、その劣化を抑制することにより、高容量でかつ長サイクル寿命のリチウム二次電池を発明するに至った。

【0006】本発明は、正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン導

電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質からなるリチウム二次電池であり、前記負極活物質がSi, Sn, Ge, Al, Zn, Bi, Mgから選ばれる少なくとも一元素を含有する酸化物および炭素質物質で構成され、かつ前記酸化物が炭素質物質に埋設されていることを特徴とする。特に、前記酸化物に黒鉛質炭素あるいはその凝集体が隣接し、全体として前記酸化物が炭素質物質に埋設されていることが好ましい。

【0007】本発明は、正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質を有するリチウム二次電池において、前記負極活物質が炭素質物質粒子及び充放電時に前記正極と負極との間での前記リチウムイオンの侵入脱離性を前記炭素質物質に対して高める金属粒子及び金属酸化物粒子の少なくとも一方からなる侵入脱離性粒子を含み、該侵入脱離性粒子が前記炭素質物質粒子内に50重量%以上埋込まれた複合粉末を有し、前記侵入脱離性粒子は平均粒径が5 $\mu$ m以下好ましくは0.2~2.5 $\mu$ m及び90重量%以上好ましくは95重量%以上が10 $\mu$ m以下の粒径を有すること；又は侵入脱離性粒子が前記炭素質物質粒子内に50重量%以上、好ましくは80重量%以上埋込まれた複合粉末を有し、該複合粉末は90重量%以上好ましくは95重量%以上が50 $\mu$ m以下の粒径であること；又は侵入脱離性粒子が前記黒鉛粒子内に50重量%以上が埋込まれた複合粉末を有し、前記黒鉛粒子は六方晶結晶が80重量%以上好ましくは90~95重量%及び菱面体晶結晶が20重量%以下好ましくは5~10重量%の少なくとも一方であることを特徴とするリチウム二次電池にある。

【0008】前記金属粒子又は金属酸化物粒子はSi, Sn, Ge, Al, Zn, Bi, Mg, Pb, Sb, B, In, Ga, Tl, P, As, Pd及びPtの少なくとも1つの金属又は酸化物からなることが好ましい。

【0009】黒鉛粒子は結晶質が95重量%以上、好ましくは97重量%以上であり、5重量%以下好ましくは3重量%以下の非晶質を含むことができる。

【0010】前記負極活物質は、前述の酸化物粒子が炭素質物質に埋設され、(1)X線回折法による前記炭素質物質の(002)面の間隔が0.3350nm以上0.3650nm以下、(2)前記炭素質物質のアルゴンレーザラマンによる1580 $\text{cm}^{-1}$ に対する1360 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度比が0.15以上2.0以下、(3)前記酸化物の平均粒径が10 $\mu$ m以下、(4)前記負極活物質の比表面積が1 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上100 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、の4つの条件のうち少なくとも1つ以上、好ましくは2つ以上を満足する活物質を含むことにより、特性の優れるリチウム二次電池とすることができる。

【0011】正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液あるいはポリマー電解質からなるリチウム二次

電池の製造方法において、前記負極活物質が、前述の酸化物粒子と、炭素質粒子を、ボールミルによる機械的な粉碎と圧接を繰り返し、50重量%以上好ましくは80重量%以上の酸化物粒子を炭素質粒子内に埋込み、あるいはさらに加熱処理する方法、または前述の酸化物粒子と、炭素前駆体とを混合して炭化処理する方法により製造される。また、前述の酸化物粒子と、炭素質粒子を、ボールミルによる機械的な粉碎と圧接を繰り返し、あるいはさらに加熱処理する方法により前記酸化物粒子を炭素質物質粒子内に50重量%以上、好ましくは80重量%以上埋設した後、さらに炭素前駆体とを混合して炭化処理する方法により製造される。

【0012】前記酸化物は、 $\text{AB}_x\text{O}_y$  (A: Si, Sn, Ge, Al, Zn, Bi, Mgから選ばれる1元素、好ましくはSi, Sn, Ge, Mg、B: Si, Sn, Ge, Al, Zn, Bi, Mg, P, B, Ca, K, Na, Li, Fから選ばれる少なくとも1元素、 $x=0\sim1.5$ 、好ましくは0~1.0、 $y=1.0\sim5.5$ 、好ましくは1.0~4.0)の組成の酸化物であり、結晶質又は特に非晶質が好ましい。 $x$ の値はBとして選択された元素全てのモル比の和である。

【0013】また、本発明のリチウム二次電池で構成される組電池を電気自動車に搭載することにより、走行距離の長い電気自動車を供給することができる。また、本発明のリチウム二次電池は、電気自動車だけでなくハイブリッド自動車用電池としても用いることができる。

【0014】前記酸化物として、 $\text{SiO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{SiSnO}_3$ ,  $\text{GeSnO}_3$ ,  $\text{SiGe}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ ,  $\text{S}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{GeSi}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ ,  $\text{GeP}_{0.5}\text{O}_{3.25}$ ,  $\text{GeBO}_{2.5}$ ,  $\text{SnSi}_{0.7}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ ,  $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 等が挙げられるが、特にこれらに限定される訳ではなく、上記の組成内で、Liを電気化学的に挿入脱離できる酸化物あるいは複合酸化物であればよい。

【0015】負極活物質中の前述の酸化物粒子は、リチウム二次電池のサイクル寿命を長く保つため平均粒径を10 $\mu$ m以下とするのが好ましい。さらに5 $\mu$ m以下が好ましく、1 $\mu$ m以下がより好ましい。上記粒子は炭素質物質に埋設されており、表面が炭素質物質で完全に覆われた粒子と炭素質物質の外部に一部を露出している粒子が存在する。粒子表面が炭素質物質で完全に覆われることが好ましいが、炭素質物質の外部に一部を露出しているもよい。また、負極活物質の一つの粒子中には、炭素質物質に埋設された1個あるいは複数個の上記粒子が存在する。特に、多数の上記粒子が存在しても炭素質物質に埋設されていれば特性上問題とはならない。酸化物粒子には黒鉛質炭素あるいはその凝集体が隣接、付着していることが好ましい。このような構造を有することにより、充放電特性が向上する。これは、非晶質炭素より黒鉛の方がLiの拡散に有利であり、酸化物の優れた特

性を維持し、かつサイクル劣化を抑制することができる。

【0016】機械的な圧接を行う前段階の酸化粒子は、上記形態を有す粒子でなくてもよい。機械的な圧接が繰り返されることにより粒径が小さくなり、所定の粒径を達成することができる。上記の負極活物質状態は、負極活物質の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察することにより判断できる。Liと化合物を形成可能な粒子の粒径は、負極活物質の断面において観察される上記粒子の粒径分布を測定することにより求めた。この時、測定した上記粒子の個数は、各負極活物質とも500～1500個であった。また、負極活物質の断面観察で、上記粒子の周囲に炭素質物質が存在することが確認されれば、上記粒子が炭素質物質に埋設されていると判断できる。本発明の負極活物質では、上記粒子の周囲に炭素質物質の存在が確認された。

【0017】上記粒子が炭素質物質に埋設された活物質における、上記粒子の含有割合は、重量比で0.05以上0.95以下が好ましく、さらに0.10以上0.90以下が好ましく、0.20以上0.80以下が好ましく、特に0.30以上0.75以下が好ましい。

【0018】前記粒子が埋設されている炭素質物質は、結晶性炭素領域が含まれていなければならない。非晶質炭素のみからなる炭素質物質に前記粒子を埋設することはできるが、結晶性炭素に比べその充放電特性が劣る。結晶性炭素領域は、 $d_{002}$ が0.3350nm以上0.3650nm以下である。本発明のX線回折法には、CuK $\alpha$ 線、管電圧50kV、管電流250mAのX線を用いて、0.002～0.01degステップで測定した。（002）面からの回折に相当する回折曲線を平滑化し、バックグラウンドを削除して実質の（002）回折補正曲線を得た。この補正曲線のピークは（002）面の回折角を $\theta$ として、 $2\theta$ で表わされる。下式から $d_{002}$ を求めた。

$$d_{002} = \lambda / (2 \sin \theta)$$

$$\lambda = 0.15418 \text{ nm}$$

炭素質物質によっては、（002）回折ピークが複数に分離するが、最大強度をもつピークに対応する $d_{002}$ は0.3350nm以上0.3650nm以下でなければならない。

【0020】一方、上記補正曲線から以下の式を用いて、c軸方向の結晶子の大きさ（Lc）が求められる。

$$Lc = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$$

$$K = 0.9$$

$$\lambda = 0.15418 \text{ nm}$$

$\beta$ ：半価幅（ラジアン）

上記補正曲線から求められるLcは、0.5nm以上が好ましく、さらに1nm以上100nm以下が好ましく、5nm以上80nm以下がより好ましく、さらには10nm以上60nm以下が好ましい。特に15nm以

上50nm以下が好ましい。

【0022】炭素質物質は結晶性と非晶質性の炭素が共に存在する方が好ましい。波長0.5145nmのアルゴンレーザーを用いたラマンスペクトル分布は炭素質物質の結晶度により差が生じる。1580cm<sup>-1</sup>付近のピークはc面が積層、形成された結晶構造に対応し、1360cm<sup>-1</sup>付近のピークは乱れた非晶質構造に対応する。1580cm<sup>-1</sup>付近のピークとは1570～1620cm<sup>-1</sup>の範囲にあるピークであり、1360cm<sup>-1</sup>付近のピークとは1570～1620cm<sup>-1</sup>の範囲にあるピークであり、1360cm<sup>-1</sup>付近のピークとは1350～1370cm<sup>-1</sup>の範囲にあるピークである。結晶性炭素の割合が非晶質炭素に比べ多くなると、アルゴンレーザーラマンスペクトルの1580cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度に対する1360cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度比（R値）は小さくなり、非晶質炭素の割合が多くなると大きくなる。ただし、非晶質炭素の割合が多くなると初期特性が劣化するため、結晶性炭素と非晶質炭素の割合は、R値が0.15～2.0であることが好ましい。特に、0.3～1.2が好ましい。

【0023】機械的な圧接を行う前段階の炭素粒子は、結晶性炭素および非晶質炭素が用いられるが、結晶性炭素であることがより好ましい。特に、粒径が小さく比表面積が大きい炭素粒子であると、所定の物性をもつ負極活物質を得ることができないので、上記炭素粒子の比表面積は100m<sup>2</sup>/g以下が好ましく、さらに0.5～50m<sup>2</sup>/gが好ましい。また、前記炭素粒子は、 $d_{002}$ が0.3350～0.3370nmであることが好ましい。

【0024】炭素前駆体は、例えば石油ピッチ、石炭ピッチ等の易黒鉛化前駆体、あるいは等方性ピッチ、ポリアクリルニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂、等の難黒鉛化前駆体が用いられるが、導電性や初期特性の点で易黒鉛化前駆体の方が好ましい。

【0025】負極活物質は、比表面積が大きくなると不可逆容量が増加し、小さくなると塗布性能が悪化する。このため、比表面積は1～100m<sup>2</sup>/gが好ましく、特に2～50m<sup>2</sup>/gがより好ましい。

【0026】正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物（Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>）、リチウムニッケル酸化物（Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>）、リチウムマンガン酸化物（Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>）、およびリチウムニッケルコバルト酸化物（Li<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Co<sub>(1-y)</sub>O<sub>2</sub>）等の複合酸化物が使用できる。ここで、0≤x≤1.2、0≤y≤1である。つまり、これらは化学量論組成でもよいが、化学量論組成から僅かにずれた酸化物であってもよい。これらの物質は平均粒径3～40μmが好ましい。

【0027】電解液は、リチウム塩を電解質として溶解させた有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、例えば、ブチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイト、エ

チレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジオキシエタン、エトキシメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、ジプロピルカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、酢酸メチル、ギ酸メチル等の有機溶媒あるいはこれらの2種以上の混合溶媒が用いられる。

【0028】電解質としては、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、ホウフッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ )、六フッ化砒素リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、トリフルオロメタスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) 等のリチウム塩が用いられる。特に、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、ホウフッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ) が好ましい。有機溶媒に対する電解質の溶解量は、0.5 ~ 2モル/リットルが好ましい。

【0029】正極および負極の導電材として、黒鉛、非晶質あるいはこれらが混在する炭素を用いることができる。平均粒径として  $30\mu\text{m}$  以下、比表面積で  $1\sim 300\text{m}^2/\text{g}$  が好ましい。また直径  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、長さ  $2\sim 30\mu\text{m}$  の炭素短繊維を用いてもよい。特に、本発明の負極活物質は、より高い導電性を維持するために、黒鉛を導電材あるいは活物質として用いること、すなわち本発明の負極活物質と黒鉛の混合負極とすることが好ましい。このとき、黒鉛は1種だけでなく複数種を混合しても良い。一方、電解液との反応性が小さい金属粒子を導電材として用いることもできる。例えば、負極では  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$  およびこれらを含む合金であり、正極では  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Al}$  およびこれらを含む合金である。これらの金属粒子は、プレスにより粒子を変形させることが困難であり、粒径が大きくなると塗布性が悪くなるため、平均粒径は  $30\mu\text{m}$  以下が好ましい。

【0030】結着材は活物質、導電材と集電体を連結させる役割を担う。結着材は、ポリ弗化ビニリデン ( $\text{PVDF}$ )、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 ( $\text{EPDM}$ )、ポリテトラフルオロエチレン ( $\text{PTFE}$ )、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス等の樹脂を用いることができる。また、活物質、導電材、結着材を合わせた合剤のうち、結着材は2~20重量%であることが好ましい。特に、正極の結着材は2~10重量%、負極は5~15重量%がより好ましい。

【0031】集電体は、負極においては  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、あるいはステンレス製の箔あるいはスポンジ金属が用いら

れる。また、正極においては  $\text{Al}$ 、 $\text{Ni}$ 、あるいはステンレス製の箔あるいはスポンジ金属が用いられる。一般には、 $\text{Cu}$ 製の負極集電体と  $\text{Al}$ 製の正極集電体の組み合わせが好まれる。これらの箔は、圧延箔である方が強度が高くて好ましいが、電解箔であってもよい。また、箔の厚さは  $100\mu\text{m}$  以下が好ましく、特に  $8\sim 40\mu\text{m}$  が好ましい。

【0032】セパレータは、電解液のイオン導電性が低抵抗であり、電解液との反応性がなく、溶液保持性に優れるシート状のものあるいはポリマー電解質が用いられる。シート状セパレータは、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフロン等の多孔質膜やガラス繊維と上記高分子からなる不織布を用いることができる。特に、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリオレフィン製の多孔子膜が好ましい。ポリマー電解質は、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミド等をポリマーマトリックスとして前記電解質をポリマーマトリックス中に溶解した複合体、あるいはさらに溶媒を含有するゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサライド、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化したポリマー電解質、高分子重合体に前記電解液を含有させたゲル状ポリマー電解質が用いられる。

【0033】炭素質粒子と、酸化物粒子とに機械的な圧接を施すためには、上記粒子同士が密着するような外力を加えることが必要であり、このような挙動を生じさせしめる装置が用いられる。上記装置としては、遊星型のボールミル装置のようにボールと容器壁あるいはボール同士の衝突の際に機械的な圧接を施すことができる装置、所定の隙間に設定された容器と圧接用へらの間で機械的な圧接を施すことができる装置、等を用いることができる。上記装置を用いることで、炭素質粒子と、酸化物粒子と、機械的な圧接を繰り返して、前記粒子を炭素質物質に埋設することができる。このとき、長時間の圧接処理を施すと比表面積が飛躍的に増大する。しかし、短時間であると炭素質物質への前記粒子の埋設が不十分となり、良好な特性が失われる原因となる。機械的な圧接を繰り返した後、さらに  $700\sim 1200^\circ\text{C}$  の温度で熱処理することができる。上記熱処理は実施しなくても良いが、 $700\sim 1200^\circ\text{C}$ 、特に  $900\sim 1100^\circ\text{C}$  で熱処理することが好ましい。この時の雰囲気は、酸化を防ぐことができる雰囲気であれば、不活性ガス中、窒素ガス中、真空中のいずれであってもよい。

【0034】炭素前駆体による埋設処理は、炭素前駆体、酸化物粒子、およびテトラヒドロフラン等の溶媒を混合、攪拌、還流した後、乾燥工程で溶媒を除去し、所定の温度で炭化処理することにより実施される。炭素前駆体の炭化処理温度は、 $800\sim 1500^\circ\text{C}$ 、特に  $900\sim 1200^\circ\text{C}$  が好ましい。また、炭化処理雰囲気は、

不活性ガス中あるいは窒素ガス中が好ましい。

【0035】圧接処理あるいはさらなる熱処理により炭素質物質に酸化粒子を埋設させた活物質は、それ自体を負極活物質として用いることができるが、上記圧接処理を経由した活物質は比表面積が比較的高い。このため、さらに炭素前駆体と混合し800~1500℃の温度で炭化処理することにより、特性の向上を図ることができる。ここでの炭化処理温度も、800~1500℃、特に900~1200℃が好ましい。また、炭化処理雰囲気は、不活性ガス中あるいは窒素ガス中が好ましい。

【0036】本発明のリチウム二次電池は、正極活物質、正極導電材、結着剤、正極集電体より構成される正極と、負極活物質、結着剤、負極集電体、あるいはさらに負極導電材を加えた負極との間にセパレータを挿み積層した電極体、電解液、電極体と電解液を密封し、かつ電極体と接続された電池容器で構成される。電極体は、正極、セパレータ、負極を積層して、各電極からタブを取り出した構造であっても、タブを接続した短冊状の各電極を積層して捲回した構造でも、あるいはタブを接続した短冊状の各電極を積層して捲回した後偏平に変形させた構造であってもよい。すなわち、対向する正極と負極の間にセパレータを挿んだ電極体を有す電池であればよい。

【0037】本発明は、炭素質物質粒子及び充放電時に前記正極と負極との間での前記リチウムイオンの侵入脱離性を前記炭素質物質に対して高める金属粒子及び金属酸化粒子の少なくとも一方からなる侵入脱離性粒子を含み、該侵入脱離性粒子が前記炭素質物質粒子内に50重量%以上埋込まれた複合粉末を有するとともに、前記侵入脱離性粒子は平均粒径が5μm以下及び90重量%以上が10μm以下の粒径を有し、又は前記複合粉末は90重量%以上が50μm以下の粒径を有することを特徴とするリチウム二次電池用負極材にある。

【0038】本発明は、黒鉛粒子及び充放電時に前記正極と負極との間での前記リチウムイオンの侵入脱離性を前記黒鉛に対して高める金属粒子及び金属酸化粒子の少なくとも一方からなる侵入脱離性粒子を含み、該侵入脱離性粒子が前記黒鉛粒子内に50重量%以上が埋込まれた複合粉末を有し、前記黒鉛粒子は六方晶結晶が80重量%以上及び菱面体晶結晶が20重量%以下の少なくとも一方であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材にある。

【0039】本発明に係る黒鉛粉末としては、天然黒鉛、人造黒鉛が用いられ、特に鱗片状天然黒鉛が望ましい。

【0040】また、原料黒鉛を粒径100μm以下に粉碎する加工機としては、ジェットミルが好ましい。これは、無定形炭素の生成量が少なくなるからである。

【0041】粉碎された黒鉛粉末には粉碎の仕方によ

て、菱面体晶構造の黒鉛が30%程含まれる。本発明では、この原料粉末を900℃以上で加熱処理を施すことで、菱面体晶構造の割合を低減させることができ、より好ましくは2000℃以上、特に2700℃以上で3日以上加熱することによって菱面体晶を10%以下にすることが好ましい。加熱は不活性ガス化又は真空中で行うのが好ましい。

【0042】また、粉碎によって得られた黒鉛粉末を、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、フッ酸からなる群の中から選ばれた少なくとも1つを含む酸性溶液中で処理し、水洗、中和、乾燥することによっても六方晶中の菱面体晶を上述と同様にその量の少ないものが得られる。

【0043】本発明の非水系電解液二次電池は、従来の二次電池に比べ、高容量化、長寿命化できる。

【0044】本発明のリチウム二次電池は、各種携帯電子機器又は電気機器の電源に用いられ、特にノート型パソコン、ノート型ワープロ、パームトップ（ポケット）パソコン、携帯電話、PHS、携帯ファックス、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオカメラ、携帯テレビ、ポータブルCD、ポータブルMD、電動剃り機、電子手帳、トランシーバー、電動工具、ラジオ、テープレコーダ、デジタルカメラ、携帯コピー機、携帯ゲーム機等、また、更に電気自動車、ハイブリッド自動車、自動販売機、電動カート、ロードレベリング用蓄電システム、家庭用蓄電器、分散型電力貯蔵機システム（据置型電化製品に内蔵）、非常時電力供給システム等に用いられる。

【0045】本発明のリチウム二次電池は過充電及び過放電に対する保護手段が設けられることが好ましい。

【0046】

【発明の実施の形態】（実施例1）平均粒径10μmの非晶質SiO<sub>2</sub>粒子と平均粒径20μmの天然黒鉛粒子を重量比70:30で配合し、これを遊星型ボールミル装置で機械的な圧接を繰り返す、ボールミル処理を12時間施した。ボールミル容器および直径10mmのボールはステンレス製で、粉末調整およびボールミルはAr雰囲気で行った。さらに、Ar雰囲気中で1100℃、1時間の熱処理を施した。これにより得られたSiO<sub>2</sub>-黒鉛複合粉末を広角X線回折法により分析した結果、黒鉛のd002は0.3358nmであった。また、Lcは45nmであった。また、R値は0.5であった。上記複合粉末の断面を観察した結果、SiO<sub>2</sub>粒子は黒鉛粒子内に埋設され、SiO<sub>2</sub>の平均粒径は1.2μmで、全体の95%以上が10μm以下であった。また、SiO<sub>2</sub>-黒鉛複合粉末の比表面積は63m<sup>2</sup>/g及び95%以上が40μm以下であった。SiO<sub>2</sub>-黒鉛複合粉末:PVD F=85:15の重量比となるようにPVDFのN-メチルピロリドン溶液とSiO<sub>2</sub>-黒鉛複合粉末を混練し、厚さ20μmのCu箔に塗布した。これを120℃で1時間乾燥後、ローラープレスにより電極を加圧成型し、最



最終的には直径20mmに打ち抜き、負極とした。尚、黒鉛には非晶質の炭素化合物が約3%含まれている。

【0047】正極活物質には、平均粒径10 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub>の粉末を用いた。LiCoO<sub>2</sub>粉末：黒鉛：PVD F=90：6：4の重量比となるよう混合し、スラリーを形成した。このときも負極と同様にN-メチルピロリドン溶液を用いた。このスラリーを十分に混練後、厚さ20 $\mu$ mのAl箔に塗布した。これを120℃で1時間乾燥後、ローラープレスにより電極を加圧成型し、最終的には直径20mmに打ち抜き、正極とした。ここで、負極の容量が大きいために、負極合剤に対する正極合剤の重量比を7とした。

【0048】上述の負極および正極を、図1に示すコイン型電池を構成してその特性を評価した。ステンレス製の正極缶1に正極集電体2aと正極合剤2bからなる正極2をスポット溶接により設置した。また、ステンレス製の負極缶3に負極集電体4aおよび負極合剤4bからなる負極4をスポット溶接により設置した。正極および負極双方に、エチレンカーボネイト(EC)とジメチルカーボネイト(DMC)との1：2の混合溶媒に1mol/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解した電解液を含浸させ、ポリエチレン製のセパレータ5を挿入して正極と負極を対向させ、正極缶と負極缶を絶縁性ガスケット6で圧着した。

【0049】この電池を充電電流1mA、充電終止電圧4.2Vで充電し、放電電流1mA、放電終止電圧2.7Vで放電させる充放電サイクル試験を実施した。この結果、電池の初期放電容量は7.3mAhであり、不可逆容量の割合は23%であった。一方、1サイクル目に対する100サイクル目の放電容量維持率は87%であった。

【0050】(実施例2)平均粒径10 $\mu$ mの非晶質SiO<sub>2</sub>粒子と平均粒径20 $\mu$ mの天然黒鉛粒子を重量比80：20で配合し、これを実施例1と同じ遊星型ボールミル装置でボールミル処理を48時間施した。粉末調整およびボールミルはAr雰囲気で行った。これにより得られたSiO<sub>2</sub>-黒鉛複合粉末を広角X線回折法により分析した結果、黒鉛のd002は0.3367nmであった。また、Lcは30nmであった。また、R値は0.8であった。上記複合粉末の断面を観察した結果、SiO<sub>2</sub>粒子は黒鉛粒子内に埋設され、SiO<sub>2</sub>の平均粒径は0.8 $\mu$ mで、98重量%以上が10 $\mu$ m以下であった。また、SiO<sub>2</sub>-黒鉛複合粉末の比表面積は49m<sup>2</sup>/g及び98重量%以上が40 $\mu$ m以下であった。

【0051】上記SiO<sub>2</sub>-黒鉛複合粉末と、石油ピッチと、テトラヒドロフランを100：30：300の重量比で混合し、1時間攪拌、還流した。これをロータリーエバポレータを用いてテトラヒドロフランを除去し、150℃で3時間真空乾燥してSiO<sub>2</sub>-黒鉛複合粉末/ピッチ複合材料を得た。この複合材料をカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、次いで空気中で3℃/min

の速度で250℃まで昇温し、1時間保持した。これを窒素流通下で20℃/hで1100℃まで昇温し、1時間保持し、ピッチを炭素化した。これをカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、SiO<sub>2</sub>-黒鉛-ピッチ複合粉末を得た。得られたSiO<sub>2</sub>-ピッチ複合粉末をX線回折により分析した結果、黒鉛のd002は0.3368nmと0.3435nmの2つのピークが観察された。また、R値は1.0であった。また、SiO<sub>2</sub>-黒鉛-ピッチ複合粉末の比表面積は28m<sup>2</sup>/gであった。また、1100℃での加熱によってSi及びSiCが若干量検出された。

【0052】上記SiO<sub>2</sub>-ピッチ複合粉末を負極活物質に用いた電池を実施例1と同様の方法で作製した。ただし、正極材料は平均粒径10 $\mu$ mのLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>を用いた。ここで、電解液はEC、DMC、DECが3：6：1の混合溶媒に1mol/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解した電解液を用いた。

【0053】この電池を充電電流1mA、充電終止電圧4.15Vで充電し、放電電流1mA、放電終止電圧2.8Vで放電させる充放電サイクル試験を実施した。この結果、電池の初期放電容量は6.8mAhであり、不可逆容量の割合は13%であった。一方、1サイクル目に対する100サイクル目の放電容量維持率は92%であった。

【0054】(実施例3)平均粒径20 $\mu$ mの結晶性SnO<sub>2</sub>粒子と平均粒径10 $\mu$ mの天然黒鉛粒子を重量比50：50で配合し、遊星型ボールミル処理を6時間施した。ボールミル容器および直径10mmのボールはステンレス製で、粉末調整およびボールミルはAr雰囲気で行った。さらに、900℃で5時間、Ar中で加熱処理を施した。これにより得られたSnO<sub>2</sub>-黒鉛複合粉末を広角X線回折法により分析した結果、炭素のd002は0.3355nmであった。また、Lcは60nmであった。また、R値は0.4であった。上記複合粉末の断面を観察した結果、SnO<sub>2</sub>粒子は黒鉛粒子内に埋設され、SnO<sub>2</sub>の平均粒径は2.3 $\mu$ mであった。また、SnO<sub>2</sub>-黒鉛複合粉末の比表面積は43m<sup>2</sup>/gであった。

【0055】上記SnO<sub>2</sub>-黒鉛複合粉末と平均粒径15 $\mu$ mの黒鉛粉末とPVDFを45：45：10の重量比となるようにスラリーを作製し、これを十分に混練し、実施例1と同様の方法で負極を作製した。また、実施例1と同様の方法でコイン型電池を作製した。ただし、正極材料は平均粒径10 $\mu$ mのLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いた。

【0056】この電池を充電電流1mA、充電終止電圧4.3Vで充電し、放電電流1mA、放電終止電圧2.8Vで放電させる充放電サイクル試験を実施した。この結果、電池の初期放電容量は4.2mAhであり、不可逆容量の割合は17%であった。一方、1サイクル目に

対する100サイクル目の放電容量維持率は94%であった。

【0057】（実施例4）平均粒径10 $\mu$ mの非晶質SnSi<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>粒子と平均粒径10 $\mu$ mの天然黒鉛粒子を重量比80:20で配合し、実施例1と同じボールミル処理を150時間施した。ボールミル容器およびボールはステンレス製で、粉末調整およびボールミルはAr雰囲気で行った。上記SnSi<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>-黒鉛複合粉末と、石炭ピッチと、テトラヒドロフランを100:30:300の重量比で混合し、1時間攪拌、還流した。これをロータリーエバポレータを用いてテトラヒドロフランを除去し、150℃で3時間真空乾燥してGe-黒鉛複合粉末/ピッチ複合材料を得た。この複合材料をカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、次いで空気中で3℃/minの速度で350℃まで昇温し、1時間保持した。これを窒素流通下で20℃/hで1000℃まで昇温し、1時間保持し、ピッチを炭素化した。これをカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、SnSi<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>-ピッチ複合粉末を得た。得られたSnSi<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>-ピッチ複合粉末を広角X線回折法により分析した結果、炭素のd002は0.3398nmであった。断面観察から求められたSnSi<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>の平均粒径は0.6 $\mu$ mであった。また、R値は1.0であった。また、SnSi<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>-ピッチ複合粉末の比表面積は24m<sup>2</sup>/gであった。SnSi<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>粒子は黒鉛粒子内に埋込まれており、99重量%以上が10 $\mu$ m以下であった。

【0058】上記SnSi<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>-ピッチ複合粉末を負極活物質に用いた電池を実施例1と同様の方法で作製した。ただし、電解液はPC, DMCが2:3の混合溶媒に1.2モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解した電解液を用いた。

【0059】この電池を充電電流1.5mA, 充電終止電圧4.2Vで充電し、放電電流1.5mA, 放電終止電圧2.7Vで放電させる充放電サイクル試験を実施した。この結果、電池の初期放電容量は4.1mAhであり、不可逆容量の割合は15%であった。一方、1サイクル目に対する100サイクル目の放電容量維持率は93%であった。

【0060】（実施例5）平均粒径10 $\mu$ mの非晶質SnSiO<sub>3</sub>粒子と平均粒径20 $\mu$ mの天然黒鉛粒子を重量比30:70で配合し、実施例1と同様のボールミル処理を48時間施した。粉末調整およびボールミルはAr雰囲気で行った。上記SnSiO<sub>3</sub>-黒鉛複合粉末と、石油ピッチと、テトラヒドロフランを100:70:700の重量比で混合し、1時間攪拌、還流した。これをロータリーエバポレータを用いてテトラヒドロフランを除去し、150℃で3時間真空乾燥した。この複合材料をカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、次いで空気中で3℃/minの速度で350℃まで昇温

し、1時間保持した。これを窒素流通下で20℃/hで1100℃まで昇温し、1時間保持し、ピッチを炭素化した。これをカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、SnSiO<sub>3</sub>-黒鉛-ピッチ複合粉末を得た。得られたSnSiO<sub>3</sub>-黒鉛-ピッチ複合粉末を広角X線回折法により分析した結果、黒鉛のd002は0.3361nmと0.3378nmであった。断面観察から求められたSnSiO<sub>3</sub>の平均粒径は2.2 $\mu$ mであった。また、R値は1.3であった。また、SnSiO<sub>3</sub>-黒鉛-ピッチ複合粉末の比表面積は20m<sup>2</sup>/gであった。

【0061】上記SnSiO<sub>3</sub>-ピッチ複合粉末を負極活物質に用いた電池を実施例1と同様の方法で作製した。ただし、電解液はEC, DMCが1:2の混合溶媒に1.5モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解した電解液を用いた。

【0062】この電池を充電電流1mA, 充電終止電圧4.2Vで充電し、放電電流1mA, 放電終止電圧2.7Vで放電させる充放電サイクル試験を実施した。この結果、電池の初期放電容量は3.5mAhであり、不可逆容量の割合は9%であった。一方、1サイクル目に対する100サイクル目の放電容量維持率は95%であった。

【0063】（実施例6）平均粒径1 $\mu$ mの非晶質SiO<sub>2</sub>粒子と、石油ピッチと、テトラヒドロフランを100:50:500の重量比で混合し、1時間攪拌、還流した。これをロータリーエバポレータを用いてテトラヒドロフランを除去し、150℃で3時間真空乾燥して/ピッチ複合材料を得た。この複合材料をカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、次いで空気中で3℃/minの速度で250℃まで昇温し、1時間保持した。これを窒素流通下で20℃/hで900℃まで昇温し、1時間保持し、ピッチを炭素化した。これをカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、SiO<sub>2</sub>-炭素複合粉末を得た。得られたSiO<sub>2</sub>-炭素複合粉末を広角X線回折法により分析した結果、炭素のd002は0.3610nmであった。また、Lcは5nmであった。また、R値は1.4であった。また、SiO<sub>2</sub>-炭素複合粉末の比表面積は7m<sup>2</sup>/gで、SiO<sub>2</sub>粒子は炭素粒子内に埋込まれていた。

【0064】上記SiO<sub>2</sub>-炭素複合粉末を負極活物質に用いた電池を実施例1と同様の方法で作製した。ただし、電解液はEC, DMCが1:2の混合溶媒に1.0モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解した電解液を用いた。

【0065】この電池を充電電流1mA, 充電終止電圧4.2Vで充電し、放電電流1mA, 放電終止電圧2.7Vで放電させる充放電サイクル試験を実施した。この結果、電池の初期放電容量は7.2mAhであり、不可逆容量の割合は20%であった。一方、1サイクル目に対する100サイクル目の放電容量維持率は88%であっ

た。

【0066】(比較例1) 平均粒径 $1\mu\text{m}$ の非晶質SiO粒子と、石油ピッチと、テトラヒドロフランを100:50:500の重量比で混合し、1時間攪拌、還流した。これをロータリーエバポレータを用いてテトラヒドロフランを除去し、 $150^{\circ}\text{C}$ で3時間真空乾燥して／ピッチ複合材料を得た。この複合材料をカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、次いで空気中で $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で $250^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、1時間保持した。これを窒素流通下で $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で $700^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、1時間保持し、ピッチを炭素化した。これをカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、SiO-ピッチ複合粉末を得た。得られたSiO-ピッチ複合粉末を広角X線回折法により分析した結果、炭素のd002は $0.3691\text{nm}$ であった。また、R値は1.7であった。また、SiO-ピッチ複合粉末の比表面積は $7\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0067】上記Si-炭素複合粉末を負極活物質に用いた電池を実施例1と同様の方法で作製した。ただし、電解液はEC、DMCが1:2の混合溶媒に1.0モル／リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解した電解液を用いた。

【0068】この電池を充電電流1mA、充電終止電圧4.2Vで充電し、放電電流1mA、放電終止電圧2.7Vで放電させる充放電サイクル試験を実施した。この結果、電池の初期放電容量は7.8mAhであり、不可逆容量の割合は45%であった。一方、1サイクル目に対する100サイクル目の放電容量維持率は56%であった。

【0069】(比較例2) 平均粒径 $10\mu\text{m}$ の結晶性SnO<sub>2</sub>と平均粒径 $15\mu\text{m}$ の天然黒鉛粉末とPVDFを30:60:10の重量比となるようにスラリーを作製し、これを十分に混練し、実施例1と同様の方法で負極を作製した。また、実施例1と同様の方法でコイン型電池を作製した。ただし、正極材料は平均粒径 $10\mu\text{m}$ のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いた。

【0070】この電池を充電電流1mA、充電終止電圧4.3Vで充電し、放電電流1mA、放電終止電圧2.8Vで放電させる充放電サイクル試験を実施した。この結果、電池の初期放電容量は3.7mAhであり、不可逆容量の割合は36%であった。一方、1サイクル目に対する100サイクル目の放電容量維持率は20%であった。

【0071】(実施例7) 本発明のリチウム二次電池として円筒型リチウム二次電池を作製した。その基本構成を図2に示す。電極体は、正極集電体11に正極合剤12を塗布してなる正極13、負極集電体14に負極合剤15を塗布してなる負極16、およびセパレータ17で構成され、正極13、セパレータ17、負極16、セパレータ17の順に積層し、図3に示すようにこれを巻回してなる。電極体の正極13、負極16はそれぞれ正極

タブ18、負極タブ19が接続されている。この電極体は、電池缶20に収納され、電池缶20と負極タブ19、電池蓋21と正極タブ18がそれぞれ接続されている。電池蓋21は、絶縁性のガスケット22を介して電池缶20に固定し、電極体と電池缶20内を密封している。また、電極体と電池缶20あるいは電池蓋21との接触を防止するために、絶縁板23も設けている。密封された電池缶内にはLiイオンを含む電解液が注入されている。電池缶20と電池蓋21はSUS304、SUS316、耐食性コーティングを施した軟鋼等が用いられる。

【0072】正極活物質に平均粒径 $10\mu\text{m}$ のLiCoO<sub>2</sub>、正極導電材として平均粒径 $5\mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛、結着剤としてPVDF、正極集電体として厚さ $20\mu\text{m}$ のAl箔を用いた。LiCoO<sub>2</sub>、鱗片状黒鉛、PVDFの重量比を88:7:5とし、N-メチルピロリドンを加えて混合し正極合剤スラリーを調整した。これを、Al箔の両面に塗布し、 $120^{\circ}\text{C}$ で1時間真空乾燥し、その後ローラープレスにより電極を加圧成型した。その後、幅40mm、長さ285mmに切り出し正極を作製した。ここで、正極の両端の長さ10mmの部分は正極合剤は塗布されておらずAl箔が露出している。この一方にNi製の負極タブを超音波接合により圧着した。

【0073】負極活物質は、以下の方法で作製した。平均粒径 $10\mu\text{m}$ の非晶質SiO粒子と平均粒径 $20\mu\text{m}$ の天然黒鉛粒子を80:20の重量比で配合し、ボールミル処理を48時間施した。ボールミル容器およびボールはステンレス製で、粉末調整およびボールミルはAr雰囲気で行った。上記SiO-炭素複合粉末と、石油ピッチと、テトラヒドロフランを100:50:500の重量比で混合し、1時間攪拌、還流した。これをロータリーエバポレータを用いてテトラヒドロフランを除去し、 $150^{\circ}\text{C}$ で3時間真空乾燥してSiO-黒鉛-ピッチ複合粉末を得た。この複合材料をカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、次いで空気中で $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で $250^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、1時間保持した。これを窒素流通下で $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で $1100^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、1時間保持し、ピッチを炭素化した。これをカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、SiO-ピッチ複合粉末を得た。得られたSiO-黒鉛-ピッチ複合粉末を負極活物質として用いた。上記負極活物質を広角X線回折法により分析した結果、炭素のd002は $0.3358\text{nm}$ であった。また、Lcは $33\text{nm}$ であった。断面観察から求められたSiOの平均粒径は $1.8\mu\text{m}$ であった。また、R値は1.3、比表面積は $15\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0074】上記負極活物質、負極導電材として平均粒径 $10\mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛、平均直径 $0.2\mu\text{m}$ 、平均長さ $30\mu\text{m}$ の炭素繊維、結着剤としてPVDF、負極集電体として厚さ $20\mu\text{m}$ のCu箔を用いた。負極活物質、鱗片状黒鉛、炭素繊維、PVDFの重量比を55:30:5:10とし、N-メチルピロリドンを加え

て混合し負極合剤スラリーを調整した。これを、Cu箔の両面に塗布し、120℃で1時間真空乾燥し、その後ローラープレスにより電極を加圧成型した。その後、幅40mm、長さ290mmに切り出し負極を作製した。負極合剤と正極合剤の塗布重量比は1:4.2とした。ここで、正極と同様に、負極の両端の長さ10mmの部分は負極合剤は塗布されておらずCu箔が露出している。この一方にNi製の負極タブを超音波接合により圧着した。

【0075】セパレータは、厚さ25μm、幅44mmのポリプロピレン製の多孔膜を用いた。また、ECとDMCが1:2の混合溶媒に1モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解させた電解液を用いた。

【0076】この電池を用いて、充放電電流300mA、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.8Vとして充放電を繰り返した。この結果、最高の放電容量は1150mAhであった。また、最高の放電容量に対する200サイクル目の放電容量の維持率は86%であった。

【0077】(比較例3) 比較のため、平均粒径20μmの鱗片状天然黒鉛を負極活物質に用いて、負極活物質、PVDFの重量比が90:10となるように調整して負極を作製し、実施例9と同様にリチウム二次電池を作製した。ただし、負極合剤と正極合剤の重量比は、1:2.3とした。

【0078】この電池を用いて、充放電電流300mA、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.8Vとして充放電を繰り返した。この結果、最高の放電容量は734mAhであった。また、最高の放電容量に対する200サイクル目の放電容量の維持率は85%であった。

【0079】この結果より、本発明のリチウム二次電池は従来のものに比べ、高容量であり、サイクル特性も同等以上である。

【0080】(実施例8) 本発明のリチウム二次電池として角型電池を作製した。

【0081】平均粒径10μmのLi<sub>1.09</sub>Mn<sub>1.91</sub>O<sub>4</sub>、鱗片状天然黒鉛、PVDFを90:6:4の重量比で混合したものにN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを調整した。このスラリーをドクターブレード法により厚さ20μmのAl箔の両面に塗布した後、100℃で2時間乾燥した。正極は70×120mmの短冊状である。

【0082】負極活物質は、実施例7と同様にしてSiO-黒鉛-ピッチ複合粉末を作製した。上記負極活物質、結着剤としてPVDF、負極集電体として厚さ20μmのCu箔を用いた。負極導電材として平均粒径10μmの鱗片状黒鉛、平均直径0.2μm、平均長さ30μmの炭素繊維、結着剤としてPVDF、負極集電体として厚さ20μmのCu箔を用いた。負極活物質、鱗片状黒鉛、炭素繊維、PVDFの重量比を55:30:5:10とし、N-メチルピロリドンを加えて混合し負

極合剤スラリーを調整した。これを、Cu箔の両面にドクターブレード法により塗布し、100℃で2時間乾燥した。負極は70×120mmの短冊状である。

【0083】図4に角型リチウム二次電池の(a)上面図、(b)断面図を示す。この電池の外寸法は高さ100mm、幅130mm、奥行き30mmである。袋状に加工したポリエチレン製のセパレータ33の中に正極31、負極32を交互に積層した電極体を、Al製電池缶34に挿入した。ここで、正極合剤と負極合剤の重量比は、5:1とした。各電極の上部に溶接した正極リード35と負極リード37は、それぞれ正極端子38、負極端子39へ接続した。正極端子38と負極端子39はポリプロピレン製パッキン40を介して電池蓋41に挿入されている。外部ケーブルと電池は、正極端子38、負極端子39に取り付けたナット50により接続可能である。電池蓋41には、電池内部の圧力が4~7気圧に達したときに、電池内部に蓄積したガスを放出するための安全弁、並びに電解液注液口を設置した。安全弁は、ガス放出口42、リング43、封止ボルト44からなる。注液口は注入口45、リング46、封止ボルト47から構成される。電池缶34と電池蓋41をレーザー溶接した後、注入口45から電解液を導入し、注入口45を封止ボルト47で密閉して、角型リチウム二次電池を完成させた。使用した電解液は、EC、DMCが1:2の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解させた溶液である。この電池の平均放電電圧は3.4V、定格容量38Ah、130Whである。

【0084】上述の角型リチウム二次電池51の電池蓋41を上方向に向け、100×130mmの側面が対向するように一列に配置して、図5に示す8直列接続組電池を組み立てた。電池51の対向面の間に2×10×100mmのポリ4フッ化エチレン製スペーサー52を高さ方向に沿って2枚ずつ挿入した。組電池の側面と前後に取り付けたステンレス製金属板53とポリ4フッ化エチレン製固定部品58をボルト59で固定して、電池51の内側向きに圧力が加わるように締め付けた。ステンレス製金属板53にリブ状の突起部60を形成させた。それぞれの角型電池51の正極端子、負極端子は、全電池が直列接続になるように電流ケーブルで接続され、組電池の正極端子54、負極端子55へ結線した。さらに、各電池51の正極端子、負極端子は、それぞれ正極電圧入力ケーブル、負極電圧入力ケーブルを介して制御回路基板56に接続され、組電池の充放電制御のために各電池の電圧と電流を計測した。制御回路基板56はマイコンを装着しており、少なくとも1個の電池51の電圧と電流の一方が設定範囲から外れた際に、組電池の充放電を停止する機能を持つ。末端から4番目の位置にある電池の側面に熱電対57を取り付け、温度信号を制御回路基板56へ送り、電池温度が設定温度を超えたときに充放電を停止するようにした。本組電池の平均放電電圧は2

7.2V, 定格容量38Ah, 1030Whである。

【0085】本実施例では、電極体が短冊状電極の積層型であったが、偏平で長円状の捲回型であっても、本実施例と同様な組電池を構成することができる。

【0086】(比較例4) 実施例10と同様にして、角型リチウム二次電池およびその組電池を作製した。ただし、負極活物質に平均粒径20 $\mu$ mの鱗片状黒鉛を用いた。また、負極合剤と正極合剤の重量比は、1:2.3とした。

【0087】この角型電池の平均放電電圧は3.7V, 10 定格容量27Ah, 100Whである。また、組電池の平均放電電圧は29.6V, 定格容量27Ah, 800Whである。

【0088】(実施例9) 実施例10と同様の手順で、長さ5000mm, 幅150mmの正極、および長さ5100mm, 幅155mmの負極を作製した。図6に本発明の円筒型リチウム二次電池の断面図を示す。電池の外寸法は、高さ200mm, 直径60mmである。電極体は、正極集電体61aおよび正極合剤61bからなる正極61と、負極集電体62aおよび負極合剤62bからなる負極62の間にセパレータ63を介して巻き取られた捲回式構造をもつ。各電極の上部に溶接した正極リード65と負極リード67は、それぞれ反対向きに取り付けられており、各電極につき10本の帯状リードを取りつけた。ついで、正極リード65と負極リード67は一括して、それぞれ正極端子68, 負極端子69へ溶接した。正極端子68と負極端子69は、ポリプロピレン製パッキン70により絶縁した状態で電池蓋71に取り付けた。管状のA1製電池缶64と電池蓋71をレーザー溶接した後、内圧の開放と注液口の封止の機能を兼ね備えた安全弁80を電池蓋71から取り外した状態で電池内部を真空排気し、すばやく電池内部へ電解液を注入した。その後、安全弁80を電池蓋71に取り付け、電池を密閉した。電池内部の圧力が3~7気圧に達したときに、安全弁からガスが放出される。この円筒型電池の平均放電電圧は3.4V, 定格容量38Ah, 130Whである。

【0089】図7に上述した円筒型リチウム二次電池の組電池の(a)上面図, (b)断面図を示す。本組電池は、上下にそれぞれ4個, 合計8個の円筒型電池を配置させた構造である。ポリフッ化エチレン製固定部品82を図7のように配置し、8個の電池81を固定した。円筒型電池81の正極端子68と負極端子69は、全電池が直列接続となるように電流ケーブル83で接続され、組電池の正極端子84, 負極端子85へ取り出した。円筒型電池の電流ケーブル83の長さが短くなるように、

正極と負極の端子の向きを交互に配置した。各電池81の正極端子68, 負極端子69は、それぞれ電圧入力ケーブル86を介して制御回路基板87に接続され、組電池の充放電制御のために各電池の電圧を計測した。また、上段に配置された電池の内側側面に熱電対89を取り付け、その温度信号を制御回路基板87へ取り込むようにした。制御回路基板87はマイコンを搭載しており、全電池の電圧と組電池の内部温度が設定範囲から外れた際に組電池の充放電を停止する機能をもつ。本組電池の平均放電電圧は27.2V, 定格容量38Ah, 1030Whである。

【0090】(実施例10) 鱗片状天然黒鉛を原料として、ジェットミルによって粒径46 $\mu$ m以下まで粉碎し平均粒径8.0 $\mu$ mとした。この原料粉末を窒素ガス雰囲気下で900℃または2850℃で10日間の加熱処理を施した。

【0091】CuK $\alpha$ 線を線源として、管電圧40kV, 管電流150mAで黒鉛粉末のX線回折を行った。黒鉛粉末のX線回折の結果、900℃及び2850℃でのいずれの加熱処理によっても、菱面体晶構造に帰属される43.3度及び46.0度付近のピークが減少しており、菱面体晶は全体の20%以下であり、前者が約15%、後者が約7%であった。実質的に残りは六方晶である。尚、黒鉛には非晶質の炭素化合物が約3%含まれている。

【0092】また、黒鉛粉末に不純物として含有されるSi量は、加熱温度が900℃の場合には1140ppm, 加熱温度2850℃の場合には27ppmと減少した。

【0093】また、同様に鱗片状原料黒鉛をジェットミルによって100 $\mu$ m以下に粉碎した。続いて、この黒鉛粉末を硫酸と硝酸との混酸との1日間浸漬した。その後、蒸留水による洗浄、さらに、希薄な水酸化ナトリウム水溶液による中和を行った。このようにして得られたものを、120℃で乾燥し、そのX線回折の結果、菱面体晶構造に帰属される43.3度及び46.0度付近のピークが減少し、その量は全体の20%以下であった。

【0094】これらの黒鉛粉末を用いて、実施例1と同様に遊星型ボールミル装置を用いて重量でSi080%—黒鉛20%の複合粉末を得た。複合粉末は実施例1とほぼ同様であった。

【0095】また、窒素ガス雰囲気下、2850℃で4時間~10日間加熱処理した黒鉛粉末を用いて前述と同様に複合粉末を製造した。

【0096】

【表1】

表 1

加熱処理時間	菱面体晶構造割合 (%)	リチウム吸蔵容量 (mAh/g)	リチウム放出量 (mAh/g)
4時間	18.2	332	320
10時間	14.6	345	325
1日	13.8	343	334
3日	11.3	355	338
5日	9.7	368	351
10日	7.1	365	360

【0097】これらの複合粉末を負極活物質として用いて電池特性を調べるための実験用二次電池を製作した。

【0098】前述の加熱処理が900℃または2850℃である2種類の黒鉛粉末に、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10wt%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して合剤スラリーを調製した。この合剤スラリーを厚み10μmの銅箔の片面に塗布し、その後120℃で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを85~90μmの範囲とした。単位面積当りの合剤塗布量は平均10mg/cm<sup>2</sup>であり、10mm×10mmの大きさに切り出して電極を作製した。

【0099】電解液には、体積比1:1のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒、及び、六フッ化リン酸リチウムを用い、リチウム濃度1mol/lとした。

【0100】リチウムの吸蔵・放出は、作用極と対極の間で一定電流で通電することによって繰り返し行い、その時の容量を検討した。ここで、作用極の下限および上限の電位はそれぞれ0V、5Vとした。

【0101】リチウムの吸蔵・放出を繰り返し行い、これらの容量が定常状態となった第5サイクル目におけるリチウムの吸蔵・放出容量と電極電位の関係を調べた。

【0102】これらの複合粉末を用いたリチウム二次電池は、表1に示す様にリチウム吸蔵容量及び放出容量が、ともに活物質重量当り300mAh/g以上であった。つまり、菱面体晶構造が20%以下と少ない本発明の黒鉛粉末を用いることによって、容量の大きい負極が得られた。また、加熱処理を2850℃と高くすると高純度でかつ菱面体が20%以下である黒鉛粉末を用いることによりリチウム吸蔵容量及び放出容量はより大きい値を示した。

【0103】以上の実験結果に基づいて、図2に示す円筒型リチウム電池を製造した。正極活物質としてLiC<sub>6</sub>O<sub>2</sub>、導電剤としてアセチレンブラックを7wt%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を5wt%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して正極合剤のスラリーを調製した。

【0104】同様に負極活物質として本発明の黒鉛粉末、結着剤としてPVDFを10wt%添加して、これ

にN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して負極合剤のスラリーを調製した。

【0105】正極合剤を厚み25μmのアルミニウム箔の両面に塗布し、その後120℃で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを195μmとした。単位面積当りの合剤塗布量は55mg/cm<sup>2</sup>となり、幅40mm、長さ285mmの大きさに切り出して正極を作製した。但し、正極の両端の長さ10mmの部分は正極合剤が塗布されておらずアルミニウム箔が露出しており、この一方の正極タブを超音波接合によって圧着している。

【0106】一方、負極合剤は厚み10μmの銅箔の両面に塗布し、その後120℃で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成型して厚みを175μmとした。単位面積当りの合剤塗布量は25mg/cm<sup>2</sup>であり、幅40mm、長さ290mmの大きさに切り出して負極を作製した。正極と同様に、負極の両端の長さ10mmの部分は負極合剤が塗布されておらず銅箔が露出しており、この一方に負極タブを超音波接合によって圧着した。

【0107】セパレータは、厚み25μm、幅44mmのポリプロピレン製の微孔膜を用いた。正極、セパレータ、負極、セパレータの順で重ね合わせ、これを捲回して電極群とした。これを電池缶に挿入して、負極タブを缶底溶接し正極蓋をかしめるための絞り部を設けた。体積比が1:1のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1mol/l溶解させた電解液を電池缶に注入した後、正極タブを正極蓋に溶接した後、正極蓋をかしめ付けて電池を作製した。

【0108】この電池を用いて、充放電電流300mA、充放電終止電圧をそれぞれ4.2V、2.8Vとして充放電を繰り返した。また、充電電流を300mAから900mAの範囲で変化させ、急速充放電を行った。

【0109】このリチウム二次電池について充放電を繰り返し行い、電池の放電容量の変化を調べた。その結果、最高の放電容量は683mAh/gであり、200サイクル目における放電容量の最高容量に対する低下率は86%であった。

【0110】さらに、急速充放電を行った場合の充放電

電流と放電容量の関係を調べた結果、充放電電流900 mAにおいて、放電容量は573 mAh/gであり、充放電電流300 mAにおける放電容量に対する容量低下率は、それぞれ1.6%であり、本発明の黒鉛粉末を負極活物質として用いることにより、容量低下率が30%以上改善され、本発明のリチウム二次電池は優れた急速充放電特性を有することが示された。

【0111】粒径が100 μm以下及び菱面体晶構造の割合が20%以下である鉛粉末をリチウム二次電池の負極活物質に用いることにより、リチウムの吸蔵・放出反応の可逆性に優れ、高エネルギー密度で、かつ急速充放電特性の優れたリチウム二次電池が得られる。

【0112】(実施例11) 平均粒径10 μmの非晶質SiO粒子と実施例10で得られた平均粒径20 μmの黒鉛粒子を重量比80:20で配合し、これを実施例1と同じ遊星型ボールミル装置でボールミル処理を48時間施した。粉末調整およびボールミルはAr雰囲気で行った。これにより得られたSiO-黒鉛複合粉末を広角X線回折法により分析した結果、黒鉛のd002は0.3367 nmであった。また、Lcは30 nmであった。また、R値は0.8であった。上記複合粉末の断面を観察した結果、SiO粒子は黒鉛粒子内に埋設され、SiOの平均粒径は0.8 μmで、98重量%以上が10 μm以下であった。また、SiO-黒鉛複合粉末の比表面積は49 m<sup>2</sup>/g及び98重量%以上が40 μm以下であった。

【0113】上記SiO-黒鉛複合粉末と、石油ピッチと、テトラヒドロフランを100:30:300の重量比で混合し、1時間攪拌、還流した。これをロータリーエバポレータを用いてテトラヒドロフランを除去し、150℃で3時間真空乾燥してSiO-黒鉛複合粉末/ピッチ複合材料を得た。この複合材料をカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、次いで空気中で3℃/minの速度で250℃まで昇温し、1時間保持した。これを窒素流通下で20℃/hで1100℃まで昇温し、1時間保持し、ピッチを炭素化した。これをカッターミルで200メッシュ以下に解砕し、SiO-黒鉛-ピッチ複合粉末を得た。得られたSiO-ピッチ複合粉末をX線回折により分析した結果、黒鉛のd002は0.3368 nmと0.3435 nmの2つのピークが観察された。また、R値は1.0であった。また、SiO-黒鉛-ピッチ複合粉末の比表面積は28 m<sup>2</sup>/gであった。

【0114】上記SiO-ピッチ複合粉末を負極活物質に用いた電池を実施例1と同様の方法で作製した。ただし、正極材料は平均粒径10 μmのLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>を用いた。ここで、電解液はEC, DMC, DECが3:6:1の混合溶媒に1モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解した電解液を用いた。

【0115】この電池を充電電流1 mA, 充電終止電圧4.15 Vで充電し、放電電流1 mA, 放電終止電圧

2.8 Vで放電させる充放電サイクル試験を実施した。この結果、電池の初期放電容量は6.8 mAhであり、不可逆容量の割合は13%であった。一方、1サイクル目に対する100サイクル目の放電容量維持率は92%であった。

【0116】(実施例12) 平均粒径10 μmのSi, Ge又はAl粒子と実施例10で得られた平均粒径20 μmの黒鉛粒子とを各々重量比50:50で配合し、これを遊星型ボールミル装置で機械的な圧接を繰り返す、ボールミル処理を24時間施した。ボールミル容器およびボールはステンレス製で、粉末調整およびボールミルはAr雰囲気で行った。これにより得られたSi, Ge又はAl-黒鉛複合粉末を広角X線回折法により分析した結果、炭素およびSi等からの回折を示すピークが観察された。炭素のd002は0.3358 nmであった。また、Lcは45 nmであった。Si等の炭化物の回折ピークは観察されなかった。また、R値は0.3であった。上記複合粉末の断面を観察した結果、Si等の粒子は黒鉛粒子内に埋設され、Si等の平均粒径は約20 μmであった。また、これらの複合粉末の比表面積は63 m<sup>2</sup>/gであった。複合粉末:PVDF=85:15の重量比となるようにPVDFのN-メチルピロリドン溶液と複合粉末を混練し、厚さ20 μmのCu箔に塗布した。これを120℃で1時間乾燥後、ローラープレスにより電極を加圧成型し、最終的には直径20 mmに打ち抜き、負極とした。

【0117】正極活物質には、平均粒径10 μmのLiCoO<sub>2</sub>の粉末を用いた。LiCoO<sub>2</sub>粉末:黒鉛:PVD F=90:6:4の重量比となるよう混合し、スラリーを形成した。このときも負極と同様にN-メチルピロリドン溶液を用いた。このスラリーを十分に混練後、厚さ20 μmのAl箔に塗布した。これを120℃で1時間乾燥後、ローラープレスにより電極を加圧成型し、最終的には直径20 mmに打ち抜き、正極とした。ここで、負極の容量が大きいために、負極合剤に対する正極合剤の重量比を15とした。

【0118】上記の工程で作製した負極および正極を、図1に示すコイン型電池を構成してその特性を評価した。ステンレス製の正極缶1に正極集電体2aと正極合剤2bからなる正極2をスポット溶接により設置した。また、ステンレス製の負極缶3に負極集電体4aおよび負極合剤4bからなる負極4をスポット溶接により設置した。正極および負極双方に、エチレンカーボネイト(EC)とジメチルカーボネイト(DMC)との1:2の混合溶媒に1モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解した電解液を含浸させ、ポリエチレン製のセパレータ5を挿んで正極と負極を対向させ、正極缶と負極缶を絶縁性ガasket 6で圧着した。

【0119】この電池を充電電流1 mA, 充電終止電圧4.2 Vで充電し、放電電流1 mA, 放電終止電圧2.7



V で放電させる充放電サイクル試験を実施した。この結果、電池の初期放電容量は12.5mAhであり、不可逆容量の割合は24%であった。一方、1サイクル目に対する100サイクル目の放電容量維持率は85%であった。

【0120】(実施例13) 図8は、実施例9と同一仕様の組電池を12セット作製し、これらの組電池を直列接続した組電池モジュールを電気自動車に搭載したそのシステム構成を示す図である。電気自動車の車体底部に組電池モジュールを設置した。運転手がハンドル付き制御装置を操作することにより、組電池モジュールからの出力を増減して、変換機へ電力を伝達する。変換機から供給される電力を利用して、モーターと車輪を駆動させて電気自動車を走行させた。1充電で定格容量の80%で電気自動車を運転した場合、100回の走行後の組電池の容量低下率は2~5%であった。リチウム二次電池としては本実施例の他に実施例1~8、10~12に記載の負極を用いたものを同様に組込むことができる。

【0121】通常のガソリン車と同じようにキースイッチを投入し、アクセルを踏むとアクセル踏み角度に応じて、電動機のトルクまたは回転を制御するようにしている。アクセルを戻したときには、エンジンプレーキに相当する回生ブレーキを動作させ、ブレーキ踏み込み時には回生ブレーキ力をさらに増加させている。シフトレバー信号では車の前進・後進切換えを行い、変速比は常に一定としている。制御方式としては、誘導電動機を用いたIGBTベクトル制御インバータ方式を採用し、電源電圧はIGBT耐電圧から336Vとした、本実施例では、出力を自動車としての動力性能(加速・登坂性能)から最大出力45kW、最大トルク176N・mとし、最高速度仕様から定格出力を30kWとした。主要制御項目としては、車の前進・後進制御、回生制御のほかに、フェイルセーフ制御を行うようにしている。

【0122】電動機の小型・軽量化によって熱密度が大きくなるので、効率の良い冷却構造とすることが重要になる。一般的な空冷式では電動機の温度上昇が高くなるので、一般のエンジンと同じように水冷式にした。冷却水路は電動機本体を覆うアルミニウム製フレーム内に設け、温度上昇シミュレーションによって最適な形状とした。冷却水はフレームの水路の給水口から流入し、電動機本体の熱を吸収したのち排出され、循環経路中のラジエータによって冷却される。このような水冷構造とすることにより、冷却性能を空冷に対し3倍程度向上することができた。

【0123】インバータは、パワー素子にはIGBTが使用されており、最高出力時は最大数キロワット程度の発熱がある。このほかにもサージ吸収用の抵抗、フィルタコンデンサなどからも発熱があり、これらの部品を許容温度以下に抑え、効率よく冷却することが必要である。特にIGBTの冷却が問題であり、冷却方式として

は、空冷、水冷、油冷などが考えられる。ここでは、取り扱いが容易で効率の良い冷却ができる強制水冷方式とした。

【0124】本実施例における電源としてリチウム二次電池においては図に示す保護回路が形成される。保護回路は過充電、過放電から電池を保護するものである。その保護回路は図9に示す様に各電池のセル電圧を調整するバランス補償回路及び温度検出回路を有するもので、各電池に設けられるものである。このバランス補償回路及び温度検出回路はマイクロコンピュータによってコントロールされる。本実施例のリチウム二次電池においては電解液が可燃性を有するので、サーミスタを各電池に設けて温度又は圧力検出し、それによって監視する必要がある。しかし、他の実施例においては火点を電解液に接近させても炎がその液体に燃え移らない引火点を持たない不燃性のものである場合には、特別な温度又は圧力の監視を必要としないものにすることができる。後者によっては保護回路として安全機構を少なくすることができるものである。図8に示す様に過放電が検出されれば電源が自動的に開閉できるようになっている。

【0125】本実施例は誘導電動機を用いた例を示したものであるが、図10に示す様に他に永久磁石型同期電動機及び直流分巻電動機を用いた電気自動車に対しても同様に用いることができるものである。図中、INV (Inverter : インバータ)、IM (Induction Motor : 誘導電動機)、E (Encoder : エンコーダ)、SM (Synchronous Motor : 同期電動機)、PS (Position Sensor : 位置検出器)、PWM (Pulse Width Modulation : パルス幅変調)、DCM (DC Motor : 直流電動機)、CH (Chopper : チョッパ)、N\* : 速度指令、T\* : トルク指令。図において、各段落は制御方式、システム構成及び主要制御パラメータを示している。

(実施例14) 図11は実施例1~12に記載のリチウム二次電池を用いた夜間電力の電力貯蔵システムを示す構成図である。本電力貯蔵システム例は2000kW×4h、セル容量1000Whとし、電池360個直列接続、24列並列接続の例を示したものである。本実施例においても実施例13と同様に過充電及び過放電から電池を保護する必要があり、図9に示す保護回路が監視・バランス補償回路を有するものである。

【0126】本実施例においても前述と同様に電池が保護されるものである。

【0127】本実施例は大容量の電力貯蔵を目的としたものであるが、家庭用のエアコンデショナー、電気温水器等においても有効である。

【0128】

【発明の効果】本発明によれば、優れたサイクル特性と高容量のリチウム二次電池が得られるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコイン型電池断面概略図。



【図2】本発明のリチウム二次電池の断面概略図。

【図3】本発明のリチウム二次電池の正極、負極およびセパレータの組立図。

【図4】本発明の角型リチウム二次電池の上面および断面概略図。

【図5】本発明の角型リチウム二次電池組電池の斜視図。

【図6】本発明の円筒型リチウム二次電池の断面概略図。

【図7】本発明の円筒型リチウム二次電池組電池の上面および断面図。

【図8】本発明のリチウム二次電池を用いた電気自動車のシステム図。

【図9】本発明のリチウム二次電池を用いた保護回路図。

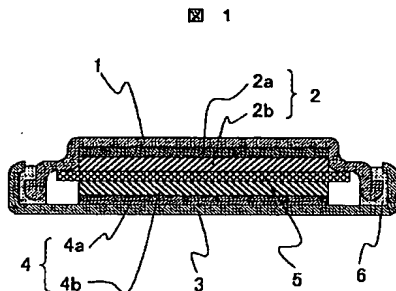
【図10】本発明のリチウム二次電池を用いた各種電気自動車のシステム図。

【図11】本発明のリチウム二次電池を用いた電力貯蔵システム図。

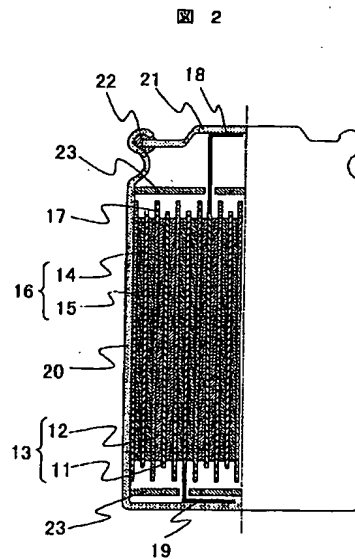
# 【符号の説明】

1…正極缶、2a、11、61a…正極集電体、2b、12、61b…正極合剤、2、13、31、61…正極、3…負極缶、4a、14、62a…負極集電体、4b、15、62b…負極合剤、4、16、32、62…負極、5、17、33、63…セパレータ、6、22…ガスケット、18…正極タブ、19…負極タブ、20、34、64…電池缶、21、41、71…電池蓋、23…絶縁板、35、65…正極リード、37、67…負極リード、38、54、68、84…正極端子、39、55、69、85…負極端子、40、70…パッキン、42…ガス放出口、43、46…Oリング、44、47…封止ボルト、45…注入口、50…ナット、51…角型リチウム二次電池、52…スペーサー、53…金属板、56…制御回路基板、57、89…熱電対、58…固定部品、59…ボルト、60…突起部、80…安全弁、81…電池、82…固定部品、83…電流ケーブル、86…電圧入力ケーブル、87…制御回路基板、88…ケース。

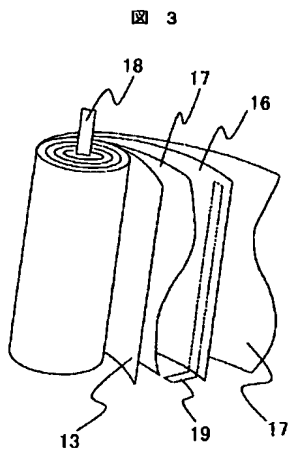
【図1】



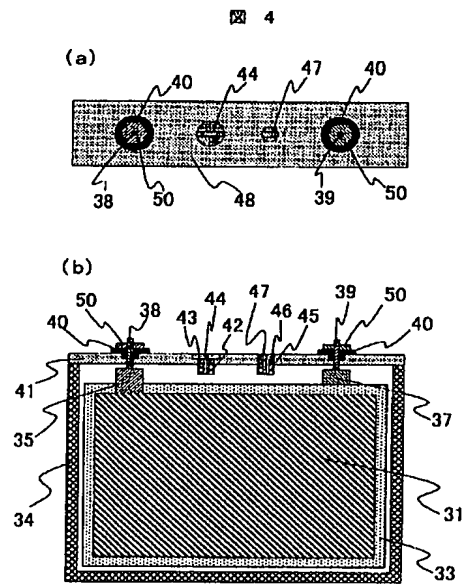
【図2】



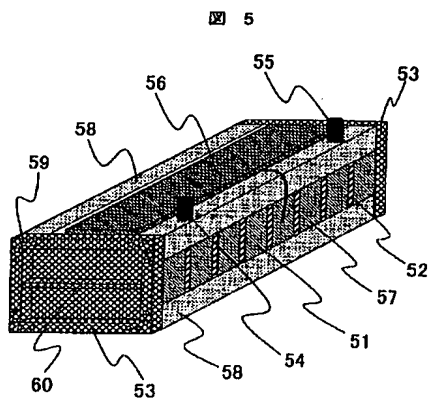
【図3】



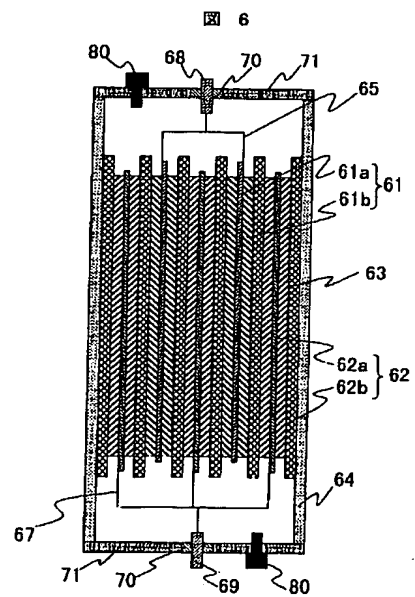
【図4】



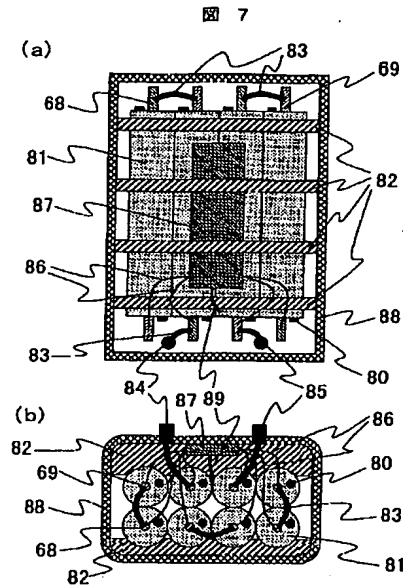
【図5】



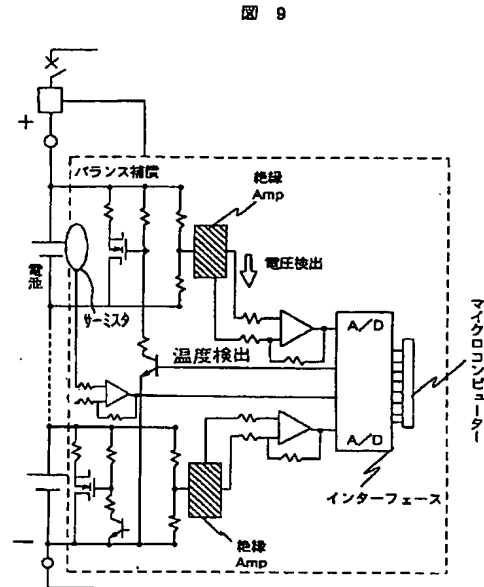
【図6】



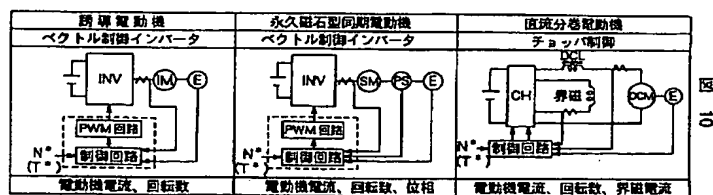
【図7】



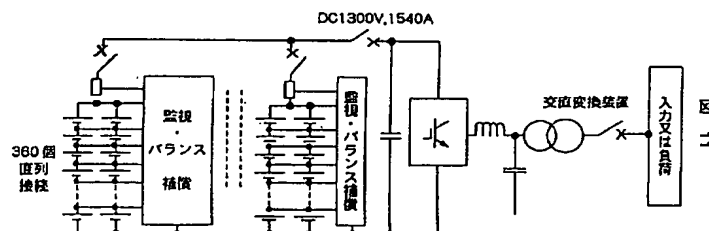
【図9】



【図10】

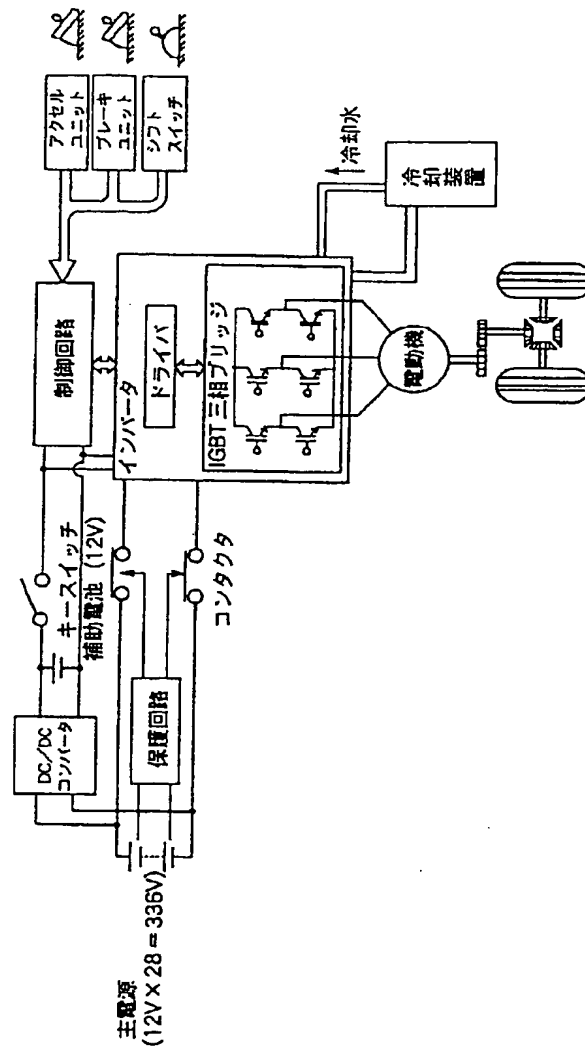


【図11】



【図8】

図 8



フロントページの続き

(72)発明者 渡部 典行  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山木 孝博  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者	村中 廉	Fターム(参考)	5H003 AA02 AA04 AA10 BA00 BA01
	茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株		BA03 BA04 BA05 BA09 BB01
	式会社日立製作所日立研究所内		BB02 BB04 BB12 BB32 BC01
(72)発明者	青野 泰久		BC05 BC06 BD00 BD02 BD03
	茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株		BD04 BD05
	式会社日立製作所日立研究所内	5H014	AA02 BB00 BB01 BB05 BB06
			EE05 EE08 EE10 HH00 HH01
			HH06
		5H029	AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL02
			AL06 AL07 AM01 AM02 AM03
			AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ03
			CJ01 CJ02 CJ03 CJ08 DJ16
			DJ17 DJ18 HJ01 HJ02 HJ05
			HJ07 HJ13
		5H030	AA03 AA04 AA10 AS05 AS06
			AS08 AS11 FF22 FF31